



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応容器中にガス状原料物質としてのホウ素源並びに窒素源を導入し、 $sp^3$  結合型窒化ホウ素を成長させる製造方法であって、基板表面、基板上の成長表面および成長空間の少くともいずれかに赤外線を照射して成長させることを特徴とする $sp^3$  結合型窒化ホウ素の製造方法。

【請求項2】 照射する赤外線が、中心波長10～20  $\mu m$ のレーザー光である請求項1の $sp^3$  結合型窒化ホウ素の製造方法。

【請求項3】 合成される窒化ホウ素が、立方晶窒化ホウ素(cBN)、ウルツ鉱型窒化ホウ素(wBN)、 $sp^3$  結合非晶質窒化ホウ素、またはそれらの混合物である請求項1または2の $sp^3$  結合型窒化ホウ素の製造方法。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかの方法において、添加物質としてのII族元素源、IV族元素源、およびVI族元素源の1種以上を導入して半導体性 $sp^3$  結合窒化ホウ素を製造することを特徴とする半導体性 $sp^3$  結合型窒化ホウ素の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、 $sp^3$  結合型窒化ホウ素の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、切削材料または研削材料等として、さらには、ワイドバンドギャップ半導体のオプトエレクトロニクス材料、紫外線発光材料、エレクトロルミネッセンス材料、高温半導体材料等としての $sp^3$  結合型窒化ホウ素の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術とその課題】従来より、立方晶窒化ホウ素(cBN)、ウルツ鉱型窒化ホウ素(wBN)、 $sp^3$  結合非晶質窒化ホウ素等の物質は $sp^3$  結合型窒化ホウ素に属するものであることが知られている。そして、これらの物質は、硬質の切削材料や研削材料として有用であるだけでなく、広い禁制帯幅で半導体になり得る等の性質から、機械工学、化学工業、自動車産業、エレクトロニクス、原子力産業等の諸分野への応用が期待されているものでもある。

【0003】従来、これらの $sp^3$  結合型窒化ホウ素に属する物質の一つである立方晶窒化ホウ素(cBN)の結晶粒を製造する方法としては、超高压装置を用いて数万気圧の高圧下で合成する方法が知られている。しかしながら、この方法では、高純度なものを製造したり、または自由な形状、特に膜状のものを製造することは非常に困難である等の問題があった。

【0004】一方、1気圧以下の低圧環境で $sp^3$  結合型窒化ホウ素を合成する試みもなされており、すでに2つの方法が提案されている。まず一つの方法は、PVD法といわれる方法で、ホウ素を蒸着しながら窒素イオ

ン、アルゴンイオンを基体につけるアークイオンプレーティング法やイオンビーム蒸着法、ホウ素あるいは窒化ホウ素をターゲットとするバイアススパッタリング法等で、イオンの基板への衝撃を利用するものである。二つめの方法は、気相化学種間あるいは気相化学種と基体との反応を利用する化学気相析出法(CVD法)である。ホウ素源として、ジボラン、三塩化ホウ素、三フッ化ホウ素、アミノボラン、ボラジン等を、窒素源としてアンモニアあるいは窒素ガス等を用い、それらの間の反応を行わせる。この場合も基板バイアスによるイオンの衝撃効果を利用するか、あるいはプラズマや加熱したフィラメントにより発生させた原子状水素の作用を利用しているとされている。ただ、後者の場合はcBN合成の成功は広く認められていない。

【0005】しかしながら、これら従来の高反応性の気相を用いる方法で得られる $sp^3$  結合窒化ホウ素は、六方晶(hBN)や乱層構造の窒化ホウ素(tBN)との混合物であったり、その結晶性が悪く、赤外吸収スペクトルで1050～1100  $cm^{-1}$ にブロードな吸収は見られるものの、X線回折では $2\theta=43.3$ 度のピークを確認できないか、もしくは非常にブロードな回折図形を示すものにとどまっていた。

【0006】また、cBNが、プラズマCVD中に波長193nmの紫外線レーザーを照射することによって得られたという報告があるが、同定が不十分であり、一般には認められていない。したがって、気相合成法は、高压法に比べて高純度品の製造の可能性があり、形状自由度も大きく、製造装置の構成もより簡易であるという特徴を有しているものの、従来の低圧気相方法では、特性を発揮させ得る $sp^3$  結合型窒化ホウ素の合成法は確立されていないのが実情である。

【0007】この発明は、以上通りの事情を鑑みてなされたものであり、気相合成法の特徴を生かしつつ、確実に $sp^3$  結合型窒化ホウ素を製造することのできる、新しい方法を提供することを目的としている。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】この発明は、上記の課題を解決するものとして、反応容器中にガス状原料物質としてのホウ素源並びに窒素源を導入し、 $sp^3$  結合型窒化ホウ素を成長させる製造方法であって、基板表面、基板上の成長表面および成長空間の少くともいずれかに赤外線を照射して成長させることを特徴とする $sp^3$  結合型窒化ホウ素の製造方法を提供する。

【0009】すなわち、この発明は、発明者によって見出された、 $sp^2$  結合型窒化ホウ素(六方晶窒化ホウ素(hBN)、菱面体型窒化ホウ素(rBN)、乱層構造窒化ホウ素(tBN))が層状構造を持ち、その格子振動が面内振動と面外振動に赤外活性なモード(hBNの場合は $A_{2u}$ モード)を持つとの知見から、窒化ホウ素の気相合成中に、基板表面、基板上の成長表面あるいは成

3

長空間にこの面外振動の波長に近い赤外線を照射することにより、 $sp^2$  結合による層状構造の発達を阻害し、また、生成した層状構造の面外方向の振動を励起し、隣の面との結合形成を促進することによって、 $sp^3$  結合型窒化ホウ素を合成する方法を実現したものである。

【0010】そしてまた、この発明は、上記の方法において、添加物質としてのII族元素源、IV族元素源、VI族元素源を導入し、不純物ドーピングを行って半導体の性質を有する $sp^3$  結合型窒化ホウ素を製造する方法をも提供する。

【0011】

【発明の実施の形態】この発明の方法は、上記のとおり構成を特徴としているが、この場合の気相反応の手段については、いわゆるPVD法、CVD法いずれの方法でもよく、採用する手段と、目的とする $sp^3$  結合型窒化ホウ素の種類や形状に応じて、原料物質としてのホウ素源や窒素源や、反応諸条件を選択すればよい。たとえば、PVD法では、窒素を含むプラズマ中でのボロンの蒸着、ボロンを蒸着しながら窒素イオンや窒素原子を基板にあてるイオンビーム法、およびラジカルビーム法、ボロンや窒化ホウ素のスパッタリング法を用いることができる。また、CVD法においては、反応条件は、どんな結晶構造でもよいが、窒化ホウ素の析出する条件を用いればよい。基板加熱や反応室の壁の加熱により、原料ガスを加熱分解する熱CVD反応や、プラズマ、加熱フィラメント、紫外線照射等により原料ガスを励起、分解する、プラズマCVD、熱フィラメントCVD、光CVDを併用すれば反応がより速くなり、また基板の温度を下げるができる。基板の形状、温度等についても特に限定はなく、たとえば温度は液体窒素温度から1400℃程度までとすることができるが、基板の材質その他で基板温度の上昇が好ましくない場合は、基板を冷却する。ガス状原料物質としては、ジボラン、三塩化ホウ素、三フッ化ホウ素等のホウ素を含むガスと窒素、アンモニア、アミン等の窒素を含むガスを混合して用いるか、あるいはアミノボラン、ボラジン等の両元素を含む化合物等が適宜に用いられる。CVD法では、反応室圧力は通常 $10^{-3}$  Torr～数気圧である。また、ホウ素を含むガスをを用いる代わりに、固体ホウ素や $sp^2$  結合型窒化ホウ素を水素ガス等でいったん気化して原料ガスとする、いわゆる化学輸送法を用いることもできる。

【0012】また、この発明においては、照射する赤外線は必ずしもレーザー光である必要はないが、強度の点でレーザー光が利用される。照射する赤外線の中心波長は10～20 $\mu m$ のなかから適宜に選択することが一般的には好ましいが、いくつかの波長を重ねて用いてもよい。なお、この波長範囲は $sp^2$  結合窒化ホウ素の $sp^2$  混成軌道の平面に垂直な格子振動モードの波長範囲(通常12～14 $\mu m$ )よりかなり広いが、これはこの発明の方法では $sp^2$  結合型窒化ホウ素の発達は十分に

4

なく、その前駆体の発達を阻害するために有効に作用するためと考えられる。この波長域の強度の強い赤外線については、パルス光を用いることができ、照射エネルギー密度は、好ましくは0.2 $\mu J/cm^2$ ・パルス以上、繰り返し10パルス/秒以上である。また連続光(CW)をパルスに重ねてもよい。

【0013】この発明の方法によって合成される窒化ホウ素は、膜状または粒状もしくはその中間的狀態で生成され、原料物、反応諸条件によってその状態が制御される。そして、これらのこの発明の窒化ホウ素は、立方晶窒化ホウ素(cBN)、ウルツ鉱型窒化ホウ素(wBN)、 $sp^3$  結合非晶質窒化ホウ素、およびこれらの混合物がその代表的なものとして示される。

【0014】また、この発明では、ドーピングによって半導体性の $sp^3$  結合型窒化ホウ素の製造も可能とする。この場合には、反応系に、添加物質として、Be、Mg等のII族元素源、C、Si等のIV族元素源、あるいはO、S等のVI族元素源を導入する。ガス、あるいは気化した固体や液体原料を用いることができる。以下、実施例を示してさらに詳しく $sp^3$  結合型窒化ホウ素の製造方法について説明する。

【0015】

【実施例】

実施例1

添付した図面の図1は、この発明の $sp^3$  結合型窒化ホウ素の製造に用いる装置を例示したものである。たとえば、この図1に例示したように、高周波プラズマ装置において、シリコン基板(3)を基板ホルダー(2)上に置き、反応容器(1)を0.001 Torrまで排気装置(7)により排気後、ガス供給器(8)より、バルブ(9a)を通して、Ar(100 sccm) + B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>(1 sccm)を、バルブ(9b)を通して、Ar(100 sccm) + NH<sub>3</sub>(3 sccm)を供給し、高周波発信機(10)、整合器(11)および高周波ワークコイル(12)によって13.56 MHz、1 kWの電力でプラズマを発生し、光学窓(6)より光パラメトリック発信による赤外線レーザー発生装置(5)より赤外線レーザーを30分間照射した。

【0016】この反応により、基板(3)上に、膜状の、 $sp^3$  結合型窒化ホウ素(cBN)を得た。生成物の確認は、赤外吸収スペクトルによる $\sim 1065\text{ cm}^{-1}$ の吸収の存在の確認及び電子線回折像の解析で行った。反応圧力は5 Torr、基板温度は50℃、レーザーの波長は12.8 $\mu m$ 、強度は0.2 $\mu J/cm^2$ ・パルス、繰り返し10 Hzであった。

実施例2

実施例1において、原料ガス中に、0.1%のシランガスを含むArガス(1 sccm)を混合しながら、同様に合成を行うことによって、n型窒化ホウ素半導体を合成することができた。

【0017】

【発明の効果】この発明により、以上詳しく説明したとおり、超高圧、イオンビーム発生、バイアス電圧印加等の操作をすることなく、気相において、容易な反応制御だけで、 $sp^3$  結合型窒化ホウ素の合成を可能とする。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の $sp^3$  結合型窒化ホウ素の合成に用いる装置を例示した概要図である。

【符号の説明】

1 反応室

2 基板ホルダー

3 基板

5 レーザー発生装置

6 光学窓

7 排気装置

8 ガス供給装置

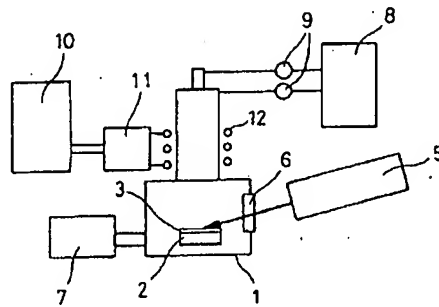
9 バルブ

10 高周波発信機

11 整合器

12 高周波ワークコイル

【図1】



L124 ANSWER 2 OF 6 WPIX COPYRIGHT 2007 THE THOMSON CORP on STN  
 AN 1999-228510 [19] WPIX  
 DNC C1999-067163 [19]  
 DNN N1999-169071 [19]  
 TI Ion-implantation converts **hexagonal boron nitride** to cubic form - by implanting nitrogen ions into a thin film on a substrate at low temperatures.  
 DC L03; V05; X14  
 IN DOLL G L; MANTESE J V  
 PA (GENK-C) GENERAL MOTORS CORP  
 CYC 1  
 PIA US 5885666 A 19990323 (199919)\* EN 6[3] <--  
 ADT US 5885666 A US 1997-851801 19970506  
 PRAI US 1997-851801 19970506  
 AB US 5885666 A UPAB: 20050521  
 NOVELTY - Nitrogen ions are implanted into about one-half the depth of a film no more than 100 nm thick containing sp<sup>2</sup>-bonded boron and nitrogen atoms to convert many of these to sp<sup>3</sup> bonding. DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for a method comprising implanting nitrogen ions at 180 keV, 2E17 cm<sup>-2</sup> and 50 -100  $\mu$ A.  
 USE - For converting poorly crystallised **hexagonal**-like BN films with sp<sup>2</sup> bonding into amorphous cubic-like material with sp<sup>3</sup> bonding for protective, wear-resistant coatings, abrasives and machining inserts.  
 ADVANTAGE - The use of very high temperatures and pressures in the conversion is avoided and temperatures of 150 °C or less can be used. DESCRIPTION OF DRAWING(S) - Near-edge x-ray absorption fine structure spectra are shown for the BN species.

L124 ANSWER 3 OF 6 WPIX COPYRIGHT 2007 THE THOMSON CORP on STN  
 AN 1998-125961 [12] WPIX  
 DNC C1998-041438 [12]  
 DNN N1998-100434 [12]  
 TI Preparation of **sp<sup>3</sup> bonded boron nitride** - by introducing sources of boron and nitrogen into reaction vessel and growing **sp<sup>3</sup> bonded boron nitride**  
 DC E36; L02; L03; P54; U11  
 IN MATSUMOTO S  
 PA (KAGG-C) KAGAKU GIJUTSUCHO MUKIZAISHITSU  
 CYC 1  
 PIA JP 10007409 A 19980113 (199812)\* JA 4[1] <--  
 JP 2920203 B2 19990719 (199934) JA 4 <--  
 ADT JP 10007409 A JP 1996-184097 19960625; JP 2920203 B2 JP 1996-184097 19960625  
 FDT JP 2920203 B2 Previous Publ JP 10007409 A  
 PRAI JP 1996-184097 19960625  
 AB JP 10007409 A UPAB: 20050520  
 Preparation of **sp<sup>3</sup> bond boron nitride** in which sources of boron and nitrogen in a gaseous state are introduced into a reaction vessel and **sp<sup>3</sup> bond boron nitride** is grown so that at least one of the substrate surface, growth surface of the substrate, and growth space is irradiated with ir and **boron nitride** is grown. Also claimed is preparation of semiconductor type **sp<sup>3</sup> bond boron nitride**, in which at least one source of groups II, IV, and VI elements is introduced as an additive.  
 USE - The **sp<sup>3</sup> bond boron nitride** can be used as cutting materials, abrasives, optoelectronic materials of wide band gap semiconductors, ultraviolet emitting materials, electroluminescent materials, and high-temperature semiconductor materials.

ADVANTAGE - The **sp<sup>3</sup>** bond **boron nitride**  
can be synthesised easily in a gaseous state.

L124 ANSWER 4 OF 6 WPIX COPYRIGHT 2007 THE THOMSON CORP on STN  
AN 1998-114667 [11] WPIX  
DNC C1998-037844 [11]  
TI Preparing four coordinate **boron nitride** material by  
photo-excitation - using sintered products and monocrystals of  
**boron nitride**, bonded in specific manner  
DC E33; L02; L03; U11; U12  
IN ERA A  
PA (HELI-N) HELIOS KOKAGAKU KENKYUSHO YG  
CYC 1  
PIA JP 10001304 A 19980106 (199811)\* JA 4[2] <--  
ADT JP 10001304 A JP 1996-191318 19960617  
PRAI JP 1996-191318 19960617  
AB JP 10001304 A UPAB: 20060114  
In the preparation of four coordinate **boron nitride**  
material by photoexcitation, one of powders, sintered prods. and  
monocrystals of BN which is bonded with the **sp<sup>2</sup>** hybrid orbital, e.g.  
**hexagonal** BN (hBN), rhomboid BN (rBN), pyrolytic BN (pBN),  
turbulent BN (tBN), and amorphous BN (aBN), all referred to as the **sp<sup>2</sup>**  
phase hereafter, is used as a raw material and irradiated heavily with  
ultrashort pulse laser beams which resonate with oscillation mode  
vertically displacing w.r.t. the face containing the bond consisting of the  
**sp<sup>2</sup>** hybrid orbital to produce four coordinate BN (referred to as the  
**sp<sup>3</sup>** phase hereafter) which is bonded with the **sp<sup>3</sup>** hybrid  
orbital, e.g. cubic BN (cBN) and wurtzite BN (wBN).  
USE - The BN can be used in light emitting diode and  
electroluminescent materials, semiconductor device materials for detecting  
neutrons, semiconductor device materials, and ultrahard materials for  
cutting and grinding.  
ADVANTAGE - Four coordinate **boron nitride** such  
as cBN and wBN can be produced without high-pressure and high-temperature  
conditions.

L124 ANSWER 5 OF 6 WPIX COPYRIGHT 2007 THE THOMSON CORP on STN  
AN 1995-130257 [17] WPIX  
DNC C1995-060229 [17]  
DNN N1995-102351 [17]  
TI Solid state conversion of **hexagonal** to cubic-like **boron**  
**nitride** - by annealing **hexagonal** material in a gaseous  
atmos.  
DC E36; L03; U11  
IN DOLL G L; HEREMANS J P  
PA (GENK-C) GENERAL MOTORS CORP  
CYC 1  
PIA US 5398639 A 19950321 (199517)\* EN 5[1] <--  
ADT US 5398639 A US 1993-150312 19931112  
PRAI US 1993-150312 19931112  
AB US 5398639 A UPAB: 20050511  
A method of solid state conversion of **hexagonal** to cubic-like BN  
comprises providing a non-crystalline film comprising **hexagonal**  
BN film on a substrate, annealing the film in a gaseous atmos.  
≤1000°C, ≤2GPa pressure, and without a catalyst so  
that a portion of the **hexagonal** BN in the film is converted to  
cubic-like BN.  
USE - Solid state conversion of **hexagonal** BN to cubic-like  
BN, for use in high power electronic and optoelectronic devices.  
ADVANTAGE - Conversion at relatively low pressure, crystalline cubic